

BATTERY SEPARATOR AND ALKALINE STORAGE BATTERY USING IT

Patent number: JP2002134088
Publication date: 2002-05-10
Inventor: YAMAMOTO HIROYUKI; Hori Shuji; TANAKA TOMOFUMI; KAMISASA TOSHIO; KIDA TATSUNOBU
Applicant: DAIWA SPINNING CO LTD;; DAIWABO POYTECH KK
Classification:
- **international:** H01M2/16; H01M10/30
- **European:**
Application number: JP20000325751 20001025
Priority number(s): JP20000325751 20001025

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002134088

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery separator and an alkaline battery, in which no concern exists for losing of sulfonic group from the fabric surface by heat treatment, the degradation of nonwoven fabric tenacity and the production of residue or by-product, which can be observed in a sulfonating process, never occur, the absorptivity and retentivity for alkaline electrolyte is well maintained, and the rise of internal resistance is curbed, so that the charge/discharge cycle life of the battery can be improved. **SOLUTION:** The battery separator comprises the nonwoven fabric containing denaturation ethylene-vinyl alcohol ternary polymer fabric, in which denaturation ethylene-vinyl alcohol ternary polymer is at least exposed on the fabric surface, the ternary polymer being produced by copolymerising sulfonic-group-contained monomer, ethylene, and vinyl alcohol. The battery separator is employed as a built-in component for the alkaline battery.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-134088

(P2002-134088A)

(43)公開日 平成14年5月10日 (2002.5.10)

(51)Int.Cl.⁷
H 01 M 2/16
10/30

識別記号

F I
H 01 M 2/16
10/30

テ-マコ-ト(参考)
P 5 H 0 2 1
Z 5 H 0 2 8

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2000-325751(P2000-325751)

(22)出願日 平成12年10月25日 (2000.10.25)

(71)出願人 000002923
大和紡績株式会社
大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号

(71)出願人 300049578
ダイワポウボリテック株式会社
大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号

(72)発明者 山本 博之
兵庫県加古郡播磨町古宮877番地 ダイワ
ボウボリテック株式会社播磨研究所内

(74)代理人 100095555
弁理士 池内 寛幸 (外1名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電池セパレータ及びこれを用いたアルカリ蓄電池

(57)【要約】

【課題】熱処理等によりスルホン基が繊維表面から消失する恐れがなく、またスルホン化の過程で見られるような不織布強力低下や残留物・副生成物の存在がなく、アルカリ電解液の吸液性、保持性に優れ、内部抵抗の上昇を抑制し、充放電サイクル寿命を向上させることができない電池セパレータ及びアルカリ蓄電池を提供する。

【解決手段】スルホン基を有する单量体、エチレン及びビニルアルコールが共重合された変性エチレン-ビニルアルコール三元共重合体が少なくとも繊維表面に露出している変性エチレン-ビニルアルコール三元共重合体繊維を含有する不織布で電池セパレータを構成する。またこの電池セパレータを組み込んでアルカリ蓄電池とする。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】スルホン基を有する単量体、エチレン、及びビニルアルコールが共重合された変性エチレンービニルアルコール三元共重合体が少なくとも繊維表面に露出している変性エチレンービニルアルコール三元共重合体繊維を含有する不織布で構成されていることを特徴とする電池セパレータ。

【請求項2】変性エチレンービニルアルコール三元共重合体における硫黄原子数と炭素原子数との比(S/C)が1/50~1/2000である請求項1に記載の電池セパレータ。

【請求項3】変性エチレンービニルアルコール三元共重合体繊維が変性エチレンービニルアルコール三元共重合体を1成分とし、オレフィン系重合体を他成分とした分割型複合繊維である請求項1または2に記載の電池セパレータ。

【請求項4】不織布が変性エチレンービニルアルコール三元共重合体の湿熱ゲル化物により接着されている請求項1~3のいずれかに記載の電池セパレータ。

【請求項5】不織布が変性エチレンービニルアルコール三元共重合体繊維を100質量部としたとき、変性エチレンービニルアルコール三元共重合体繊維以外のポリオレフィン系繊維を10~900質量部含有する請求項1~4のいずれかに記載の電池セパレータ。

【請求項6】ポリオレフィン系繊維が鞘成分を低融点オレフィン系重合体とし、芯成分を高融点オレフィン系重合体とした熱接着性複合繊維を含有する請求項5に記載の電池セパレータ。

【請求項7】不織布が親水化処理されている請求項1~5のいずれかに記載の電池セパレータ。

【請求項8】親水化処理がコロナ放電処理、プラズマ処理、電子線処理、フッ素処理、グラフト処理、及び界面活性剤処理から選ばれた少なくとも1処理である請求項7に記載の電池セパレータ。

【請求項9】前記スルホン基を有する単量体は、三元共重合体におけるエチレン単位とビニルアルコール単位との合計モル数に対して0.05~5mol%共重合させる請求項1に記載の電池セパレータ。

【請求項10】前記変性エチレンービニルアルコール三元共重合体において、エチレンとビニルアルコールとのモル比は、エチレン/ビニルアルコールが30/70~50/50の範囲である請求項1に記載の電池セパレータ。

【請求項11】正極と負極がセパレータを介して構成されるアルカリ蓄電池であって、前記セパレータが請求項1~10のいずれかに記載の電池セパレータであることを特徴とするアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ蓄電池な

2

どで用いられる水酸化カリウム水溶液等のアルカリ電解液の吸液性、保持性に優れ、内部抵抗の上昇を抑制し、充放電サイクル寿命を向上させることができ可能な電池セパレータ及びこれを用いたアルカリ蓄電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電池セパレータ、特にアルカリ蓄電池用のセパレータに要求される特性としては、耐アルカリ性、電解液の吸液性、保持性等が挙げられる。耐アルカリ性が不満足であると、水酸化カリウム水溶液などの電解液によりセパレータが電池性能に悪影響を及ぼしたり、セパレータの劣化による電池の両極間の内部短絡を起こすなどの弊害を生じるからである。また、電解液吸液性・保持性が不足すると電池反応が阻害されて、アルカリ蓄電池の特徴である大電流を取り出せなくなるという問題を生じるからである。そのため従来から、エチレンービニルアルコール共重合体を含有する繊維、あるいはエチレンービニルアルコール共重合体を1成分とする分割型複合繊維を用いた不織布は、優れた電解液吸液性、保持性、及び耐アルカリ性を有するので、電池セパレータ、特にアルカリ蓄電池用のセパレータとして用いられてきた。しかし、エチレンービニルアルコール共重合体を含有する繊維で構成された不織布を用いた電池セパレータは、電解液吸液性及び保持性は優れているものの、内部抵抗が高く、サイクル寿命が短いという欠点があり、その性能が強く要求される用途の電池には不十分であった。上記問題点を改良するため、特開平1-248461号公報には、ビニルアルコールとオレフィンとの共重合体で表面が被覆されているポリオレフィン繊維からなる不織布等の多孔体を硫酸処理して、表面のビニルアルコールとオレフィンとの共重合体をスルホン化し、これを電池セパレータに用いることが提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平1-248461号公報の電池セパレータは、不織布化した後に硫酸処理を施してスルホン基を導入するため、スルホン基が繊維の表面だけに存在することとなり、スルホン化後の熱処理などにより、分子内反転を生ずるためかスルホン基が繊維表面から消失してしまうため、サイクル寿命を改良するに至っていない。さらに、不織布を硫酸処理を施してスルホン化すると、繊維自体が硫酸により劣化し、不織布強力が低下するだけでなく、残留硫酸イオンやスルホン化時に生じた副生成物が存在するため、電池性能を低下させる恐れがあった。

【0004】本発明は、上記従来の問題点、すなわち熱処理等によりスルホン基が繊維表面から消失する恐れがなく、またスルホン化の過程で見られるような不織布強力低下や残留物・副生成物の存在がなく、アルカリ電解液の吸液性、保持性に優れ、内部抵抗の上昇を抑制し、

50

3

充放電サイクル寿命を向上させることが可能な電池セパレータ及びアルカリ蓄電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の電池セパレータは、スルホン基を有する単量体、エチレン、及びビニルアルコールが共重合された変性エチレンービニルアルコール三元共重合体が少なくとも繊維表面に露出している変性エチレンービニルアルコール三元共重合体繊維を含有する不織布で構成されていることを特徴とする。繊維の少なくとも1成分にスルホン基を有する単量体を共重合させた成分を用いることにより、熱処理などの後工程でスルホン基が繊維表面から消失する恐れがなく、不織布製造後のスルホン化処理を必要とせず、不織布強力の低下や残留物・副生成物の存在がないため、アルカリ電解液の吸液性、保持性に優れ、アルカリ蓄電池の内部抵抗の上昇を抑制し、充放電サイクル寿命が向上する。

【0006】本発明のアルカリ蓄電池は、前記セパレータを正極と負極の間に介して構成することによって得られる。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる繊維は、スルホン基を有する単量体、エチレン及びビニルアルコールが共重合された変性エチレンービニルアルコール三元共重合体を溶融紡糸して得られた繊維である。ここでいうスルホン基とは、スルホン酸基またはスルホネート基を含む概念である。本発明に用いられるスルホン基含有単量体としては、例えば、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはそのアルカリ金属塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはそのアルカリ金属塩、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはそのアルカリ金属塩、スチレンスルホン酸カリウム等のごときスチレン系スルホン酸アルカリ金属塩、アリールスルホン酸ナトリウムのごときアリール系スルホン酸アルカリ金属塩、ビニルスルホン酸ナトリウムのごときビニルスルホン酸アルカリ金属塩等が挙げられる。

【0008】前記スルホン基を有する単量体は、三元共重合体におけるエチレン単位とビニルアルコール単位との合計モル数に対して0.05~5mol%共重合させるのが好ましい。より好ましくは、0.2~1mol%である。スルホン基を含有する単量体の含有量が0.05mol%未満であると、電池の内部抵抗が高くなり、サイクル寿命が低下する傾向にあり、スルホン基を含有する単量体の共重合比が5mol%を超えると、電池特性としては向上するものの繊維製造工程での糸切れなどが多発し、工程性に劣る傾向にあるからである。

【0009】前記変性エチレンービニルアルコール三元共重合体において、エチレンとビニルアルコールとのモ

4

ル比は、エチレン/ビニルアルコールが30/70~50/50の範囲であることが好ましい。より好ましい範囲は、35/65~45/55である。エチレン含有量が30mol%未満あるいはビニルアルコール含有量が70mol%を超えると、繊維製造工程における紡糸性や延伸性が低下して糸切れ多くなり工程性に劣るだけでなく、後述する変性エチレンービニルアルコール三元共重合体を1成分とした分割型複合繊維としたとき分割性が低下する傾向にあり、エチレン含有量が50mol%を超えるあるいはビニルアルコール含有量が50mol%未満であると、親水性が低下し、アルカリ電解液の吸液性、保持性が不十分となるだけでなく、上記同様分割性が低下する傾向にあるからである。

【0010】前記変性エチレンービニルアルコール三元共重合体における硫黄原子数と炭素原子数との比(S/C)が1/50~1/2000であることが好ましい。S/Cが1/50を超えると、繊維の製造が困難となる傾向にあり、S/Cが1/2000未満であると、スルホン基数が少ないため、電池の内部抵抗が高くまたサイクル寿命は低くなる傾向にあるからである。

【0011】そして、前記変性エチレンービニルアルコール三元共重合体は、次のようにして得ることができます。例えば、スルホン基を有する単量体、エチレン及び酢酸ビニルを原料として用い、アルコール等を溶媒として用いる溶液重合法により、触媒として2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)等のアゾニトリル系開始剤及びイソブチリルパーオキサイド等の有機過酸化物系開始剤等を用い、重合温度20~90°C、重合時間2~15時間で重合させる。

【0012】スルホン基を有する単量体、エチレン及び酢酸ビニルを重合させ、所定の重合率に達したら、場合によっては重合禁止剤を添加し、未反応のエチレンガスを蒸発除去した後、未反応酢酸ビニルを系から流出させて共重合体溶液を作製する。次いで、前記共重合体溶液にアルカリ触媒を添加し、前記共重合体中の酢酸ビニル単位をケン化する。ケン化反応後のケン化度は酢酸ビニル成分の95%以上が好ましい。

【0013】反応後の前記ケン化物は、未反応単量体、アルカリ触媒、その他不純物等を含有しているので、これらを中和、洗浄することにより除去されて変性エチレンービニルアルコール三元共重合体を得る。

【0014】かくして得られた変性エチレンービニルアルコール三元共重合体は、溶融紡糸して繊維形態となる。繊維の形態としては、前記三元共重合体単独から繊維を製造してもよいが、前記三元共重合体を鞘成分とし、ポリプロピレン、ポリメチルベンゼン、ポリエチレン、ポリブテン-1、エチレン-プロピレン共重合体、ポリメチルベンゼンなどのオレフィン系重合体を芯成分とする芯鞘型複合繊維、あるいは前記三元共重合体を1成分とし、前記オレフィン系重合体を他成分とした背腹

50

(サイドーバイーサイド) 型複合繊維、海島型複合繊維、または分割型複合繊維などの複合繊維であってもよく、繊維表面に三元共重合体が露出した形態であればよい。繊維断面形状においても円形、異形、中空などいざれであってもよい。このうち、芯鞘型複合繊維は、湿熱接着性繊維として使用することができ好ましく、前記三元共重合体を1成分とし、前記オレフィン系重合体を他成分とした分割型複合繊維は、後述する分割処理により極細繊維に発現させることができ、不織布の緻密化に寄与するだけでなく、三元共重合体が湿熱ゲル化したときでも、不織布の空隙を確保しつつ湿熱ゲル化物により三元共重合体成分の表面積を増大させることができ、アルカリ電解液の吸液性、保持性が向上するので、特に好ましい。さらに、分割型複合繊維の形態によれば、鞘成分に変性エチレン-ビニルアルコール三元共重合体を配した芯鞘型複合繊維であれば親水性のスルホン基が繊維表面から芯成分の方に向かって親水基が移動する現象を引き起こしやすく、親水性が低下するが、分割型複合繊維であれば、溶融紡糸時に三元共重合体が溶融状態から固体状態に変化するときに他成分の界面に接しているので、親水基の移動が抑制され親水基の三元共重合体内部への潜り込む現象が起こりにくくなるため、分割処理により変性エチレン-ビニルアルコール三元共重合体単独繊維及びポリオレフィン系単独繊維にそれぞれ分割されたときに、親水性が繊維表面に露出して、親水性が有効に作用すると推定される。前記分割型複合繊維の好ましい組み合わせとしては、変性エチレン-ビニルアルコール三元共重合体/ポリプロピレン、変性エチレン-ビニルアルコール三元共重合体/高密度ポリエチレン、変性エチレン-ビニルアルコール三元共重合体/エチレン-プロピレン共重合体、変性エチレン-ビニルアルコール三元共重合体/ポリメチルベンテンなどが挙げられる。

【0015】例えば、前記分割型複合繊維は、以下の方法で製造することができる。前記2成分は公知の溶融紡糸機で、分割型複合ノズルを用いて溶融紡糸されるが、このとき、分割型複合繊維の分割性を考慮すると、三元共重合体とオレフィン系重合体のMFR (ASTM-D-1238、230°C、21.2N) の差が30g/min以内の重合体の組み合わせとすることが好ましい。MFR (ASTM-D-1238、230°C、21.2N) の差が30g/minを超えると、繊維断面において一方の成分が他方の成分を巻き込みやすくなり、分割性が低下するからである。次いで、紡糸フィラメント(未延伸糸)は、必要に応じて延伸される。延伸は、温水、熱風、あるいは熱媒中にて延伸温度80~150°C、延伸倍率1.5~4倍程度の条件で延伸される。得られた延伸フィラメントには、繊維処理剤が付与され、必要に応じて、捲縮付与装置で捲縮を与え、所定の長さに切断されて得られる。

【0016】前記変性エチレン-ビニルアルコール三元

共重合体繊維の纖度は、1~3dtex程度、分割型複合繊維形態であれば1~5dtexの範囲が適当である。前記分割型複合繊維にあっては、分割後における纖度が0.1~0.5dtex程度となるように分割数を調整するとよい。また、繊維長は、不織布の製法や電池セパレータの所望性能に応じて調整されるが、湿式抄紙法やエアレイ法で不織布を製造する場合は、3~20mmの範囲であることが好ましく、カード法で不織布を製造する場合は、30~60mmの範囲であることが好ましく、スパンボンド法などの長繊維であってもよい。

【0017】前記変性エチレン-ビニルアルコール三元共重合体繊維を用いて不織布を形成するにあたっては、前記三元共重合体繊維単独を用いてもよいが、変性エチレン-ビニルアルコール三元共重合体繊維を100質量部としたとき、変性エチレン-ビニルアルコール三元共重合体繊維以外のポリオレフィン系繊維を10~900質量部の範囲で含有させてもよい。変性エチレン-ビニルアルコール三元共重合体繊維以外のポリオレフィン系繊維としては、ポリプロピレン、ポリメチルベンテン、20 ポリエチレン、ポリブテン-1、エチレン-プロピレン共重合体、ポリメチルベンテン、エチレン-ビニルアルコール共重合体などのオレフィン系重合体を成分とする単一繊維、芯鞘型複合繊維、背腹(サイドーバイーサイド)型複合繊維、海島型複合繊維、あるいは分割型複合繊維が挙げられる。このうち、ポリオレフィン系繊維が鞘成分を低融点オレフィン系重合体とし、芯成分を高融点オレフィン系重合体とした熱接着性複合繊維であると、不織布強力が向上し、ショート率を低減させることができ好ましい。具体的には、鞘成分/芯成分がポリエチレン/ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体/ポリプロピレン、ポリブテン-1/ポリプロピレンなどの組み合わせを有する芯鞘型熱接着性複合繊維が挙げられる。前記熱接着性複合繊維の好ましい含有量は、前記三元共重合体繊維を100質量部としたとき、25~400質量部の範囲である。また、ポリオレフィン系繊維が纖度0.3~3dtex、繊維強度3cN/dtex以上のポリオレフィン系繊維、より好ましくは纖度0.7~30 2.5dtex、繊維強度5cN/dtex以上の高強度ポリオレフィン系繊維であると、不織布強力が向上し、ショート率を低減させることができ、また、通気度が大きくなり、内部抵抗の上昇を抑制することができ、サイクル寿命を向上させることができ好ましい。

【0018】前記三元共重合体繊維を用いた不織布の製法としては、特に限定されるものではなく、湿式抄紙法、エアレイ法、カード法、メルトブロー法、スパンボンド法などの繊維ウェブ形成法が用いられる。なかでも、湿式抄紙法が繊維ウェブの均一性において優れ、好ましい。繊維ウェブ形成後、熱接着処理、水流絡合処理、ニードルパンチ処理などの処理を単独、または2以上用いて繊維ウェブを結合し不織布となす。次いで、不

織布は、親水化処理を施すことが好ましい。この場合、親水化処理がスルホン化処理であると、三元共重合体が硫酸に冒されて、繊維自体、ひいては不織布強力の低下が著しいだけでなく、副生成物が残存することから、スルホン化処理以外の方法を探ることが特に好ましい。親水化処理としては、放電処理、フッ素ガス処理、グラフト重合、界面活性剤処理などがあり、放電処理としては、例えば、コロナ放電処理、プラズマ処理、グロー放電処理、電子線処理などがある。このうち、親水化処理は、コロナ放電処理、プラズマ処理、電子線処理、フッ素処理、グラフト処理、及び界面活性剤処理から選ばれた少なくとも1処理であることが好ましい。

【0019】以下、本発明の電池セパレータの製造方法における具体的な一例を示す。本発明のセパレータの基材となる不織布の製造方法としては、湿式抄紙法が好ましく、湿式抄紙は通常の方法で行えばよい。まず、変性エチレン-ビニルアルコール三元共重合体を1成分とし、前記オレフィン系重合体を多成分とした分割型複合繊維単独、または前記分割型複合繊維と、鞘成分を低融点オレフィン系重合体とし、芯成分を高融点オレフィン系重合体とした熱接着性複合繊維と、必要に応じて高強度ポリオレフィン系繊維とを所望の範囲で混合して、0.01～0.6mass%の濃度になるように水に分散させ、スラリーを調製する。このとき、前記分割型複合繊維は、弱い衝撃力においても分割性に優れるため、スラリー調整時の離解、叩解処理、特にパルパー処理により容易に分割させることができる。スラリーは、短網式、円網式、長網式、あるいはいずれかを組み合わせた抄紙機を用いて抄紙される。次いで、含水状態の湿式抄紙ウェブをシンジダードライヤーなどの熱処理機を用いて、乾燥と同時に、変性エチレン-ビニルアルコール三元共重合体による湿熱ゲル化及び/または熱接着性複合繊維の低融点成分による軟化、溶融させて構成繊維同士を接着させる。前記熱接着処理は、抄紙工程における乾燥処理の際に乾燥と同時にあってもよく、また一旦、湿式不織布としたのち加熱処理してあってもよい。例えば、ポリエチレン/ポリプロピレンの熱接着性複合繊維であれば、熱処理温度は120～140℃の範囲で設定するよ。

【0020】また、別の方法としては、前記湿式抄紙後、変性エチレン-ビニルアルコール三元共重合体による湿熱ゲル化及び/または熱接着性複合繊維の低融点成分による軟化、溶融させて繊維間を軽く接着させ、形態を安定化させた後、水流交絡処理を施し、分割型複合繊維を分割させて極細繊維を形成させるとともに繊維間を交絡させてもよい。水流交絡処理は、孔径0.05～0.5mmのオリフィスが0.5～1.5mmの間隔で設けられたノズルから、水圧3～20MPaの柱状水流を不織布の表裏にそれぞれ1回以上噴射するとよい。得られた交絡不織布は、乾燥と同時に変性エチレン-ビニルアル

コール三元共重合体による湿熱ゲル化及び/または熱接着性複合繊維の低融点成分による軟化、溶融させて構成繊維同士を接着させるとよい。

【0021】このようにして得られた不織布は、親水化処理が施される。例えば、コロナ放電処理であれば、不織布の両面にそれぞれ1～20回処理するとよく、処理した総放電量が0.05～10kW・分/m²の範囲で処理するとよい。フッ素ガス処理であれば、窒素ガス等の不活性ガスで希釈したフッ素ガスと、酸素ガスとの混合ガスによる処理するとよい。グラフト重合処理であれば、ビニルモノマーと重合開始剤とを含む溶液中に不織布を浸漬して加熱する方法、不織布にビニルモノマーを塗布した後に放射線を照射する方法等を用いるとよく、さらに、ビニルモノマー溶液と不織布とを接触させる前に、紫外線照射、コロナ放電、プラズマ放電などにより、不織布表面を改質処理すれば、効率的にグラフト重合でき好ましい。界面活性剤処理であれば、親水性能を有するアニオン系界面活性剤またはノニオン系界面活性剤の溶液中に不織布を浸漬したり、この溶液を不織布に塗布して付着させることができる。しかるのち、熱カレンダー処理して、所定の厚みに調整されて、本発明の電池セパレータが得られる。

【0022】かくして得られた本発明の電池セパレータは、目付が20～80g/m²の範囲であることが好ましい。より好ましくは、30～60g/m²の範囲である。目付が20g/m²の範囲未満であると、均一なウェブの形成が困難であり、80g/m²の範囲を超えると、繊維密度が高く、通気度が小さくなるため、内部抵抗が上昇してサイクル寿命が短くなる傾向にある。

【0023】また、本発明の電池セパレータは、厚さが50～250μmの範囲であることが好ましい。より好ましくは、80～180μmの範囲である。厚さは、熱カレンダー処理により調整されるが、厚さを50μm未満とする場合、目付の大きいものから得ようとすると、繊維密度が高く、通気度が小さくなるため、内部抵抗が上昇してサイクル寿命が短くなる傾向にあり、目付の小さいものから得ようとすると、均一なウェブの形成が困難となるからであり、厚さが300μmを超えると、電池への組み込みが困難となるからである。

【0024】

【実施例】以下、本発明の内容を実施例を挙げて説明する。なお、各種性能は以下の方法により測定した。

(1) 厚さ

175kPa荷重 (JIS-B-7502に準じたマイクロメーターによる測定) により、3枚の試料のそれぞれ異なる10箇所で厚さを測定し、計30箇所の平均値を求めた。

(2) 引張強力

電池組立の際、電池セパレータを長手方向(縦方向)に引っ張りながら電極板に巻き付けるので、不織布の強力

の評価としては、縦方向の引張強力を用いた。すなわち、JIS-L-1096に準じ、不織布の縦方向に対して、幅5cm、長さ15cmの試料片をつかみ間隔10cmで把持し、定速伸長型引張試験機を用いて引張速度30cm/分で伸長し、切断時の荷重値を引張強力とした。

(3) 硫黄原子数と炭素原子数との比 (S/C)

試料より5cm×5cmの試験片を採取し、13%KOH水溶液に30分間浸漬した。その後、水道水で30分間洗浄し、さらに純水で30分間洗浄した試料を60°Cにて1時間乾燥させて試料を調整した。そして、蛍光X線測定装置を用いて、不織布中の硫黄元素の強度比から算出した。

(4) 円筒形密閉ニッケル水素電池の製造

負極は、水素吸蔵合金、カルボニルニッケル、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)に水を加え混練りしスラリーを調整した。このスラリーをニッケルメッキしたパンチングメタルに浸漬塗りした後80°Cで乾燥し、加圧成型して水素吸蔵合金負極を作成した。正極は、公知の焼結式ニッケル極を使用した。上記の負極、正極の間に各セパレータを挟み電槽缶に挿入し、電解液を注液することで、円筒形密閉ニッケル水素電池を作製した。

(5) 内部抵抗

3225ミリオーム計(日置電気(株)製)を使用し、周波数1kHzのインピーダンス抵抗で密閉型円筒形ニッケル水素電池の抵抗値を測定した。

(6) サイクル寿命

前記作製した円筒形密閉ニッケル水素電池を、充電0.1C率で12時間、休止0.5時間、放電0.1C率で終止電圧1.0Vとし、10サイクル充放電を繰り返し、電池初期活性を行った。初期活性を行った。次いで、円筒形密閉ニッケル水素電池を、充電1.0C率で、1.1時間、休止時間1時間、放電1.0C率(終止電圧1.0V)で理論容量に対する利用率が80%以下になったときのサイクル数を求めた。充放電は25°Cで行った。

【0025】

【実施例1】エチレン、酢酸ビニル及びアリールスルホン酸ナトリウム(以下、ASSと略称)をラジカル重合させて得たエチレン/酢酸ビニル/ASS三元共重合体を苛性ソーダ含有メタノール液中でケン化処理し、酢酸を添加した純水で繰り返し洗浄後、脱水機により共重合体から水を分離した後、100°C以下の温度で真空乾燥し、エチレン/ビニルアルコールのモル比が40/60であるエチレン-ビニルアルコール-ASS三元共重合体を得た。得られたエチレン-ビニルアルコール-ASS三元共重合体のケン化度は9.9mol%であった。

【0026】前記三元共重合体をA成分とし、結晶性ポリプロピレンをB成分とし、紡糸温度をA成分240°C、B成分230°C、引取速度1000m/分で溶融紡

糸し、未延伸糸纖度13.2dtexの放射状16分割型複合未延伸糸を得た。次いで、未延伸糸を延伸温度75°Cで4倍に延伸し、繊維仕上剤を付与後、切断して、纖度3.3dtex、繊維長6mmの分割型複合繊維を得た。さらに、ポリオレフィン系熱接着性複合繊維として、芯成分を結晶性ポリプロピレンとし、鞘成分を高密度ポリエチレンとした纖度2.2dtex、繊維長6mm、鞘成分の融点132°Cの複合繊維(大和紡績(株)製、NBF(H))を準備し、高強度ポリオレフィン系繊維として、纖度1.1dtex、繊維長10mm、繊維強度8cN/dtexのポリプロピレン繊維(大和紡績(株)製、PZ)を準備し、分割型複合繊維50mass%、熱接着性複合繊維30mass%、高強度ポリオレフィン系繊維20mass%の混合率とした。

【0027】そして、前記3繊維を混合して、0.5mass%の濃度になるようにスラリーを調製した後、湿式抄紙し、シンシナードライヤーを用いて135°Cで乾燥と同時に三元共重合体の湿熱ゲル化及び熱接着性複合繊維の鞘成分を溶融させて構成繊維同士を接着させ、目付50g/m²の湿式不織布を得た。しかるのち、湿式不織布の表裏面に、孔径0.1mmのオリフィスが0.6mmの間隔で設けられたノズルから水圧13MPaの柱状水流をそれぞれ3回ずつ噴射して、分割型複合繊維を分割させて纖度約0.21dtexの極細繊維を形成させるとともに繊維間を交絡させ、次いでシンシナードライヤーを用いて135°Cで乾燥すると同時に三元共重合体の湿熱ゲル化及び熱接着性複合繊維の鞘成分を溶融させて構成繊維同士を接着させた。

【0028】得られた不織布の両面にそれぞれ4回ずつ、放電量1.0kW・分/m²でコロナ放電処理を施し(総放電量8kW・分/m²)、熱カレンダー処理して厚さを調整して、目付50g/m²、厚さ121μmの電池セパレータを得た。

【0029】

【実施例2】コロナ放電処理を施さなかった以外は、実施例1と同様の方法で、目付53g/m²、厚さ124μmの電池セパレータを得た。

【0030】

【比較例1】実施例1のエチレン-ビニルアルコール-ASS三元共重合体/ポリプロピレンからなる分割型複合繊維の代わりに、エチレン-ビニルアルコール共重合体/ポリプロピレンからなる分割型複合繊維(大和紡績(株)製、DF-2)を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、目付51g/m²、厚さ122μmの電池セパレータを得た。

【0031】

【比較例2】比較例1の不織布をコロナ放電処理の前に、三酸化イオウガス中で60秒間反応した後に、中和・洗浄・乾燥工程を経てスルホン化処理を施した以外は、実施例1と同様の方法で、目付51g/m²、厚さ12

11

0 μ mの電池セパレータを得た。

【0032】実施例1～2及び比較例1～2の電池セパレータを密閉型円筒形ニッケル水素電池に組み込み、ア*

12

* ルカリ蓄電池を得た。それらの測定結果を表1に示す。

【0033】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
S/C	1/532	1/521	0	1/521
引張強力 (N/5cm)	125	128	121	105
内部抵抗 (m Ω)	26.0	26.5	28.1	26.7
サイクル寿命 (回)	712	582	313	387

【0034】実施例1、2において、エチレンービニルアルコール-A S S三元共重合体を1成分とする分割型複合繊維を用いているので、内部抵抗が低く、サイクル寿命に優れる電池が得られた。実施例1は、コロナ放電処理を併用しているため、サイクル寿命において特に優れていた。一方、比較例1は、エチレンービニルアルコール共重合体を用いているため、内部抵抗が高く、サイクル寿命が不十分であった。比較例2は、エチレンービニルアルコール共重合体にスルホン化処理を施すことにより、内部抵抗を低下させることができたが、エチレンービニルアルコール共重合体が硫酸に冒されてしまい、引張強力が低下した。また、サイクル寿命において、実施例の三元共重合体では、スルホン基が樹脂内部まで及んでいるが、比較例2では、スルホン基が繊維表面にしか存在せず、充放電を繰り返すと親水性が失われてサイクル寿命が低下したと考えられる。

【0035】

【発明の効果】本発明の電池セパレータは、スルホン基を有する単量体、エチレン、及びビニルアルコールが共重合された変性エチレンービニルアルコール三元共重合体を含有する繊維を用いることにより、熱処理などの後工程でスルホン基が繊維表面から消失する恐れがなく、※

10※不織布製造後のスルホン化処理を必要とせず、不織布強力の低下や残留物・副生成物の存在がないため、アルカリ電解液の吸液性、保持性に優れ、アルカリ蓄電池の内部抵抗の上昇を抑制し、充放電サイクル寿命が向上する。また、スルホン化処理を特に必要としないので、コスト面においても有利である。変性エチレンービニルアルコール三元共重合体繊維が変性エチレンービニルアルコール三元共重合体を1成分とする分割型複合繊維であると、分割処理により極細繊維に発現させることができ、不織布の緻密化に寄与するだけでなく、三元共重合体が湿熱ゲル化したときでも、不織布の空隙を確保しつつ湿熱ゲル化物により三元共重合体成分の表面積を増大させることができ、アルカリ電解液の吸液性、保持性を向上させることができる。

20【0036】そして、本発明の電池セパレータは、ニッケルーカドミウム電池、ニッケルー亜鉛電池、ニッケルー水素電池等のアルカリ蓄電池用に好適であり、本発明の電池セパレータを組み込んだアルカリ蓄電池は、自己放電が少なく、内部抵抗が低く、充放電におけるサイクル寿命が長いので、長期間安定した電池性能を与えることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 堀 修二

兵庫県加古郡播磨町古宮877番地 ダイワ
ボウポリテック株式会社播磨研究所内

(72)発明者 田中 智文

兵庫県加古郡播磨町古宮877番地 ダイワ
ボウポリテック株式会社播磨研究所内

(72)発明者 上篠 利夫

兵庫県加古郡播磨町古宮877番地 ダイワ
ボウポリテック株式会社播磨研究所内

(72)発明者 木田 達宣

兵庫県加古郡播磨町古宮877番地 ダイワ
ボウポリテック株式会社播磨研究所内

F ターム(参考) SH021 BB15 CC02 EE04 EE05 EE15

HH01

SH028 AA05 EE01 EE05 EE06